

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033466 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 5/06,
C08F 4/642, 110/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/010300

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2002 (13.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖHLER, Katrin

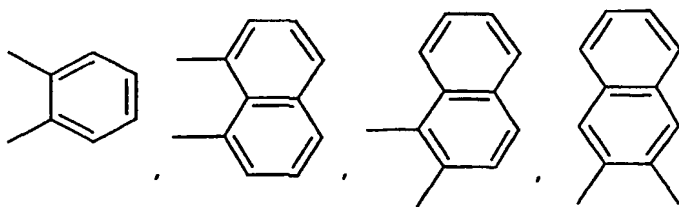
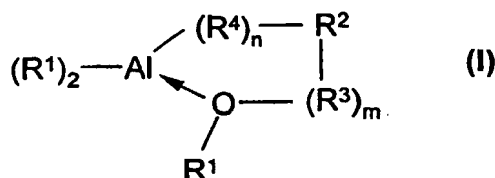
[DE/DE]; Birkenweg 49, 69221 Dossenheim (DE). LPO-
ETSCH, Elke [DE/DE]; Am Buchwald 4, 64367 Mühlthal
(DE). EICHHORN, Jens [DE/DE]; Dilshofer Strasse 13,
64354 Reinheim (DE). SCHUMANN, Herbert [DE/DE];
Weberstrasse 3A, 12307 Berlin (DE). WASSERMANN,
Birgit, Corinna [DE/DE]; Hertzstrasse 25, 13158 Berlin
(DE). DECHERT, Sebastian [DE/DE]; Anklamer Strasse
11, 10115 Berlin (DE). HUMMERT, Markus [DE/DE];
Spener Strasse 11, 10557 Berlin (DE). SCHUTTE, Stefan
[DE/DE]; Apostel-Paulus-Strasse 39, 10823 Berlin (DE).
KAMINSKY, Walter [DE/DE]; Buschweg 52, 25421
Pinneberg (DE). EISENHARDT, Andrea [DE/DE];
Max-Tau-Strasse 30, 22529 Hamburg (DE). ARNOLD,
Manfred [DE/DE]; Carlsberger Weg 43, 06667 Leissling
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OXYGEN-CONTAINING ORGANOALUMINUM COMPLEXES USED AS COCATALYSTS

(54) Bezeichnung: SAUERESTOFF-HALTIGE ALUMINIUMORGANYL-KOMPLEXE ALS COKATALYSATOREN



(57) Abstract: The invention relates to novel oxygen-containing organoaluminum complexes of general formula (I) in which R¹ independently represents branched or unbranched C₁-C₇ alkyl, C₁-C₇ cycloalkyl, C₁-C₇ alkenyl, C₁-C₇ cycloalkenyl, C₁-C₇ aryl, or C₁-C₇ alkynyl; R² represents unsubstituted, monoalkylated or multialkylated, and/or monofluorinated or multifluorinated aromatic hydrocarbons from group; R³ and R⁴ independently represent CH₂, CF₂, or C(R¹)₂; and m and n each independently represent 0, 1, 2. Said compounds can be used as cocatalysts in olefinic polymer reactions, particularly for producing novel Ziegler-Natta catalysts having improved properties, especially higher activities than conventional Ziegler-Natta catalysts using AlEt₃, as a cocatalyst, or novel coordination catalyst systems which have higher activities

than conventional Ziegler-Natta catalysts already at temperatures as low as 60 °C and at a pressure of 2 bar.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue Sauerstoff-haltige Aluminium- organyl-Komplexe der allgemeinen Formel (I) worin, R¹ unabhängig voneinander verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₇-Alkyl, -Cycloalkyl, -Alkenyl, -Cycloalkenyl, -Aryl oder -Alkynyl; R² unsubstituierte, einfach oder mehrfach alkylierte und/oder einfach oder mehrfach fluoriierte aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe R³, R⁴ unabhängig voneinander CH₂, CF₂ oder C(R¹)₂; unabhängig voneinander m 0, 1, 2 n 0, 1, 2 bedeuten. Diese Verbindungen können als Cokatalysatoren in olefinischen Polymerisationsreaktionen dienen. Insbesondere können sie zur Herstellung neuer Ziegler-Natta-Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere mit höheren Aktivitäten im Vergleich zu herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren mit AlEt₃, als Cokatalysator, bzw. von neuen Koordinations-Katalysatorsystemen eingesetzt werden, welche bereits bei niedrigen Temperaturen wie 60 °C und einem Druck von 2 bar höhere Aktivitäten als herkömmliche Ziegler-Natta-Katalysatoren aufweisen.



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

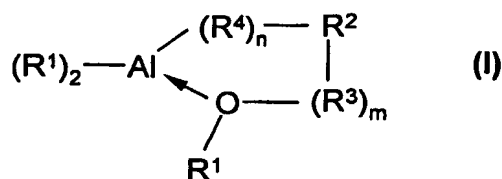
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

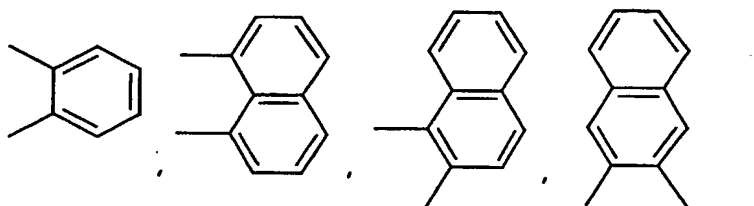
Sauerstoff-haltige Aluminiumorganyl-Komplexe als Cokatalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft Sauerstoff-haltige Aluminiumorganyl-Komplexe der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 unabhängig voneinander verzweigtes oder unverzweigtes $\text{C}_1 - \text{C}_7$ -Alkyl, -Cycloalkyl, -Alkenyl, -Cycloalkenyl, -Aryl oder -Alkynyl;
 R^2 unsubstituierte, einfach oder mehrfach alkylierte und/oder einfach oder mehrfach fluorierte aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe



R^3, R^4 unabhängig voneinander CH_2 , CF_2 oder $\text{C}(\text{R}^1)_2$;

unabhängig voneinander

m 0, 1, 2

n 0, 1, 2

bedeuten.

Diese Verbindungen können als Cokatalysatoren in olefinischen Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden und weisen dabei verbesserte Eigenschaften gegenüber herkömmlich eingesetzten Verbindungen auf.

Gängige Koordinations-Katalysatorsysteme stellen außerordentlich vielseitige Katalysatoren dar, die in chemischen Reaktionen von und mit olefinisch ungesättigten Verbindungen eingesetzt werden. Es sind dies insbesondere Verfahren zur Herstellung von Olefin-Polymeren durch Koordinationspolymerisation und die Metathese von Alkenen oder Alkinen. Von wesentlicher technischer Bedeutung ist die Herstellung verschiedener Polyethylene für unterschiedliche Anwendungen, so z.B. Polyethylen erhöhter Dichte (high density Polyethylene, HDPE) oder Polyethylen mit besonders niedriger Dichte (low density polyethylene, LLDPE) sowie von Polymeren und Copolymeren von Ethylen, Propylen oder anderen 1-Alkenen und Alkinen. Durch katalysierte Metathese können aus unsymmetrischen Alkenen bzw. Alkinen höhere ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen gezielt hergestellt werden und aus ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen langkettige ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten werden. Letztere finden beispielsweise Anwendung bei der Herstellung von Elastomeren. Darüberhinaus finden Koordinationskatalysatoren in weiteren Reaktionen Anwendung, wie etwa bei der Alkenhydrierung oder in metallorganischen Synthesen.

Gemäß den bisherigen wissenschaftlichen Erkenntnissen zum Wirkungsmechanismus von Koordinationskatalysatoren wird davon ausgegangen, daß jeweils eine Übergangsmetallverbindung das katalytisch aktive Zentrum bildet, an das die olefinisch ungesättigte Verbindung in einem ersten Schritt koordinativ anbindet. Die Olefinpolymerisation erfolgt über eine Koordination der Monomeren und eine nachfolgende Insertionsreaktion in eine Übergangsmetall-Kohlenstoff- oder eine Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung. Die Anwesenheit von metallorganischen Verbindungen in den Koordinations-Katalysatorsystemen bzw. während der katalytischen Reaktion ist erforderlich, um den Katalysator durch Reduktion und gegebenenfalls Alkylierung oder Bildung eines komplexen Systems (Kation/Anion) zu aktivieren bzw. seine Aktivität aufrechtzuerhalten. Diese Verbindungen werden daher auch als Cokatalysatoren bezeichnet. Die das katalytisch aktive Übergangsmetallatom enthaltende Verbindung wird als Primär- oder Präkatalysator bezeichnet.

In den letzten Jahren hat die koordinative Polymerisation mit komplexen Initiatorsystemen große technische Bedeutung erlangt, besonders für die Polymerisation von Ethylen bei niedrigen Drücken. Allein in den USA wurden 1995 über $8 \cdot 10^9$ Tonnen PE produziert. (S.W.Bigger, Eur. Polym. J.Vol. 32, No.4, pp487, 1996)

Die technisch wichtigsten Katalysatoren in diesem Bereich sind die sogenannten Ziegler-Natta-Katalysatoren. Als solche bezeichnet man Systeme die aus einer Kombination von Verbindungen von Metallen der IV.-VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit z.B., Alkyl-, Arylverbindungen oder Hydriden der Elemente der Hauptgruppen I-III bestehen. Typische Ziegler-Katalysatoren entstehen z.B. bei der Reaktion von TiCl_4 mit Et_3Al ; TiCl_3 mit AlEt_2Cl . Bei diesen Systemen handelt es sich um heterogene Katalysatoren; sie fallen als feine Suspension in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Heptan) an.

Die wichtigsten bevorzugt verwendeten Aluminiumalkyle sind AlEt_3 , Al-i-Bu_3 , AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , AlEt_2OR , allesamt sehr luftsauerstoff- und -feuchtigkeitsempfindlich und pyrophor und daher schwer zu handhaben. Anstelle der Titanchloride sind besonders Verbindungen des Vanadiums und Chrom von Interesse, in speziellen Anwendungen auch Molybdän, Kobalt, Rhodium und Nickel. An Stelle der Aluminiumalkyle sind zahlreiche andere metallorganische Verbindungen besonders Natrium, Lithium und Cadmium in der Kombination mit Titanverbindungen als wirksam beschrieben. (H.J. Sinn et al., Polymerisation und Insertionsaktivität von Aluminiumtrialkylen und Ziegler-Natta Katalysatoren, Angew. Chem. 72 (1960) 522)

Technisch bedeutende Lösungs-Polymerisations-Verfahren zur Darstellung von HDPE sind Beispielsweise das Dow-Verfahren.

Hierbei wird eine Mischung aus TiCl_x und AlR_3 in Kohlenwasserstoffen (C_8 - C_9) bei einem Druck $p > 10$ bar und einer Reaktionstemperatur $T > 180^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Aktivität im kontinuierlichen Prozeß (140°C , 30 bar; $\text{TiCl}_4:\text{AlR}_3 = 1:5$) beträgt 6.323 gPE/h. (Dow, US. 3491073, 1970)

In einem Verfahren der Firma Du Pont werden Ti-/V-Halogenide mit AlR_3 in Cyclohexan bei Drücken von 200 bar und einer Temperatur von

180-270 °C produziert. Die Aktivität beträgt 20-50 kg PE/g Metall Stunde; Die viskosimetrisch ermittelte Molmasse liegt bei $M_n = 1,8 \cdot 10^5$ g/mol. (Du Pont, US 2862917, 1958; J.P. Forsman, Hydrocarbon Processing, 51(11), 130(1972)

Technisch wichtige Suspensions-Polymerisations-Verfahren zur Darstellung von HDPE sind z.B. das Mitsubishi-Verfahren. Hierbei wird mit einem Titankatalysator in n-Hexan bei 5-10 bar und 30 - 90°C im Rührkessel HDPE erzeugt. (A. Kageyama, Hydrocarbon Processing 51(7), 115(1972), oder das Montedison-Verfahren. Zur Durchführung des Montedison-Verfahrens verwendet man Titankatalysatoren in Benzin bei 1-15 bar und 50 - 100 °C im Rührkessel. Die Aktivität beträgt 200 kgPE/gTi. (A. Heath, Chemical Engineering (Apr. 3) 66(1972)

Nachdem in der Anfangsphase vor allem diese Heterogenität für die katalytische Aktivität ("katalytische Oberfläche") verantwortlich gemacht wurde, konnten in der Folgezeit auch lösliche (homogene) Systeme gefunden werden, die annähernd gleich wirksam waren.

So entsteht z. B. aus der Kombination von Bis(cyclopentadienyl)-titandichlorid (Cp_2TiCl_2) oder Vanadylchlorid ($VOCl_3$) und Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) oder Alumoxan ($[-OAl(CH_3)-]_n$) ein homogener Ziegler-Katalysator. Ein weiteres wichtiges homogenes Katalysatorsystem ist: $Cp_2ZrMe_2/Alumoxan$ (homogen).

$MgCl_2$ gebundene $TiCl_4$ Katalysatorsysteme wurden 1970 entdeckt und werden Katalysatorsysteme der zweiten Generation bzw. „leave-in“ Katalysatoren genannt. Ein Beispiel für dieses heterogene System ist: $MgCl_2/Ester/TiCl_4/AlR_3$. Die Katalysatoraktivität beträgt 200 kg PE/ g Ti h. (A.D. Jenkins, A. Ledwith; Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry).

Alle diese bekannten Katalysatorsysteme bergen die Nachteile in sich, daß sie erst bei erhöhter Temperatur und einem Druck oberhalb von 10 bar einsetzbar sind, wobei trotzdem nicht in allen Fällen eine zufriedenstellende Katalysatoraktivität erzielt wird.

Die praktische Anwendung dieser Katalysatoren und verwandter Typen in den in großer Vielfalt entwickelten Verfahrensvarianten kann Produkte mit zum Teil höchst unterschiedlichen Eigenschaften liefern. Bei Olefin-Polymeren, die als Werkstoffe von allgemein bekannter Bedeutung sind, richten sich Einsetzbarkeit und Einsatzbereich eigenschaftsbedingt zum einen nach der Art der zugrundeliegenden Monomere bzw. nach Auswahl und Verhältnis der Comonomere und den, das Polymer charakterisierenden typischen physikalischen Parametern, wie mittlere Molmasse, Molmassenverteilung, Verzweigungsgrad, Vernetzungsgrad, Kristallinität, Dichte, Anwesenheit funktioneller Gruppen im Polymer usw., zum anderen nach verfahrenstechnisch bedingten Eigenschaften, wie Gehalt an niedermolekularen Verunreinigungen, Anwesenheit von Katalysatorresten und letztendlich nach den Kosten.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Koordinations-Katalysatorsystems sind neben der Verwirklichung der gewünschten Produkteigenschaften weitere Faktoren entscheidend, wie die Aktivität des Katalysatorsystems, also die für eine wirtschaftliche Umsetzung einer vorgegebenen Menge Olefin erforderliche Menge an Katalysator, der Produkturnsatz pro Zeiteinheit und die Produktausbeute, der Verlust an Katalysator sowie die Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Es werden daher Katalysatorsysteme mit einer möglichst hohen Produktivität aber auch mit hoher Spezifität zugunsten eines geringen Verzweigungsgrades und einer hohen Stereoregularität des Polymers gesucht.

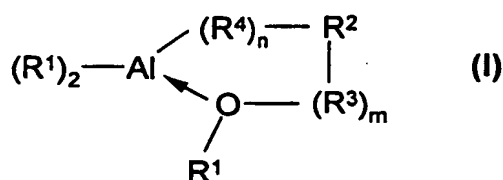
Wesentlich ist aber auch die Frage der Stabilität und der Handhabbarkeit des Katalysators bzw. seiner Komponenten. Praktisch alle bekannten Koordinations-Katalysatoren auf der Basis früherer Übergangsmetalverbindungen sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Durch Zutritt von (Luft-)Sauerstoff und/oder Wasser werden die Koordinations-Katalysatoren in ihrer Aktivität vermindert oder irreversibel zerstört. Die Koordinations-Katalysatoren müssen daher bei Herstellung, Lagerung und Einsatz strikt vor Luft- und Feuchtigkeitszutritt bewahrt werden, was naturgemäß die Handhabung erschwert und den erforderlichen Aufwand erhöht.

Übliche Katalysatorsysteme sind auch empfindlich gegenüber Stoffen, die elektronenreiche Elemente, wie etwa Sauerstoff oder Stickstoff im Molekül enthalten. Verbindungen wie Alkohole und Amine oder auch polare Monomere, die als Comonomere oder Additive für das Polymer von Interesse sein können, desaktivieren den Katalysator.

Noch empfindlicher in dieser Hinsicht und daher noch schwieriger handhabbar sind die als Aktivatoren bzw. Cokatalysatoren einzusetzenden metallorganischen Verbindungen, wie insbesondere die überwiegend hierfür verwendeten Aluminiumalkylverbindungen. Gerade diese stellen aufgrund ihrer extremen Empfindlichkeit und Selbstentzündlichkeit in der Praxis ein ernstes Problem dar.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, weniger empfindliche Aluminiumorganylverbindungen aufzufinden, die sich als aktivierende Komponenten in Katalysatorsystemen eignen und in ihrer Verwendung in diesen Katalysatorsystemen eine höhere Aktivität bzw. Produktivität im Vergleich zum Stand der Technik zeigen. Weiterhin sollten diese Verbindungen eine geringere Empfindlichkeit aufweisen und damit eine problemlosere Handhabbarkeit ermöglichen.

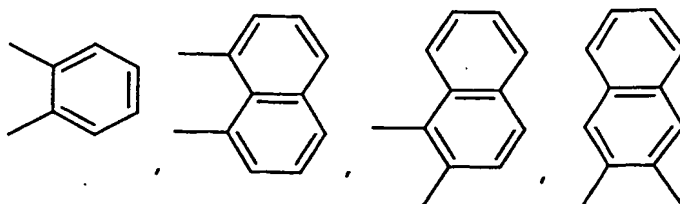
Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch neue Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 unabhängig voneinander verzweigtes oder unverzweigtes $\text{C}_1 - \text{C}_7$ -Alkyl, -Cycloalkyl, -Alkenyl, -Cycloalkenyl, -Aryl oder -Alkynyl;
 R^2 unsubstituierte, einfach oder mehrfach alkylierte und/oder einfach oder mehrfach fluoriierte aromatische

Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe



R^3, R^4 unabhängig voneinander CH_2 , CF_2 oder $C(R^1)_2$;

unabhängig voneinander

m 0, 1, 2

n 0, 1, 2

bedeuten.

Diese Verbindungen können als Cokatalysatoren in olefinischen Polymerisationsreaktionen dienen. Insbesondere können diese Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften zur Herstellung neuer Ziegler-Natta-Katalysatoren mit höheren Aktivitäten und Produktivitäten im Vergleich zum Stand der Technik mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren mit $AlEt_3$ als Cokatalysator, bzw. neuer Koordinations-Katalysatorsystemen eingesetzt werden, welche bereits bei niedrigen Temperaturen wie 60 °C und einem Druck von 2 bar höhere Aktivitäten als herkömmliche Ziegler-Natta-Katalysatoren aufweisen.

Es wurde gefunden, daß sich intramolekular stabilisierte Aluminiumorganylverbindungen der Formel (I), vorzüglich als Komponenten in Koordinations-Katalysatorsystemen eignen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung intramolekular stabilisierte Aluminiumorganylverbindungen der Formel (I), als Komponenten in Koordinations-Katalysatorsystemen sowie Koordinations-Katalysatorsysteme, welche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist insbesondere auch die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel (I) als Komponenten in Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Koordinations-Katalysatorsysteme, welche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, liegen erfindungsgemäß als Kombination mit Übergangsmetallverbindungen der IV bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente vor.

5 Erfindungsgemäße Kombinationen der Koordinations-Katalysatorsysteme, welche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, mit Übergangsmetallverbindungen sind insbesondere solche, in denen Verbindungen aus der Gruppe TiCl_4 und VCl_4 enthalten sind.

10 Gegenstand der Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Polymerisation, in denen die vorgenannten Koordinationskatalysatorsysteme verwendet werden. Insbesondere sind dieses Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Polypropylen, vorzugsweise Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyethylen und Polypropylen.

15 Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) weisen eine cyclische Struktur auf, worin Aluminium als ein Element der Gruppe IIIa und Sauerstoff als ein Element der Gruppe VIA des Periodensystems der Elemente in jedem Fall ein Glied des Ringsystems darstellen.

20 In Verbindungen der Formel (I) sind am Aluminium direkt benachbarte, kovalent gebundene Atome Kohlenstoffatome vorhanden. Das Sauerstoffatom ist koordinativ an Aluminium und kovalent an 2 Kohlenstoffatome gebunden.

25 Alkylsubstituenten können in solchen Fällen geradkettig oder verzweigt mit 1 - 7 C-Atomen sein. Sie können auch Teil eines cyclischen Rings sein. Vorzugsweise handelt es sich um Alkylgruppen mit 1 - 4 C-Atomen aus der Gruppe Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i- und t-Butyl. Entsprechende Alkylgruppen sind in Formel (I) durch das Symbol R^1 wiedergegeben.

30 Als Arylsubstituenten kommen sowohl Phenyl als auch Naphthyl in Frage. Arylsubstituenten sind Teil des cyclischen Rings. Sie können direkt oder über einen Alkylspacer mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen an Sauerstoff und / oder an das Aluminiumatom gebunden sein. Arylsubstituenten können aber auch einfach oder mehrfach alkylierte oder fluorierte

Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Phenyl und Naphthyl sein. Entsprechende Arylgruppen sind durch das Symbol R^2 und auch R^1 wiedergegeben.

5 Geeignete Verbindungen der Formel (I) besitzen vier Substituenten an einem zentralen Aluminiumatom, wovon mit großer Wahrscheinlichkeit der Sauerstoff koordinativ gebunden ist und zur Stabilisierung der Verbindung beiträgt. Genaueres läßt sich über die Bindungsverhältnisse nicht sagen.

10 Erfindungsgemäße Verbindungen lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden zur Herstellung von metallorganischen Verbindungen herstellen. Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind beispielsweise in G. Bähr, P. Burba, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1970) beschrieben.
15 Und zwar lassen sich diese Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind herstellen. Dabei kann aber auch von an sich bekannten, hier nicht näher beschriebenen Varianten Gebrauch gemacht werden. Nähere Details zur Synthese können den Offenlegungsschriften DE 38 17 090 A1 und DE 37 26 485 A1 oder aus Chem. Ber. 124, 1113 - 1119, (1971)
20 entnommen werden. Die durch diese Dokumente gegebene technische Lehre ist somit Teil der Offenbarung der vorliegenden Beschreibung.

25 Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) durch ein Verfahren herstellen, wobei ein Metallalkoxyaryl wie z.B. Alkoxyaryllithium oder Alkoxyarylgrignard mit einem Dialkylaluminiumchlorid umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis Metallalkoxyaryl zu Dialkylaluminiumchlorid 1: 1 beträgt.

30 Vorzugsweise erfolgt die Durchführung des Verfahrens, indem
a) ein Metallalkoxyaryl wie z.B. Alkoxyaryllithium oder Alkoxyarylgrignard, suspendiert in einem Kohlenwasserstoff oder Diethylether, mit einer äquimolaren Menge eines Dialkylaluminiumchlorids, gelöst in einem geeigneten Kohlenwasserstoff, bei einer Temperatur von +20 bis
35 -78 °C vermischt wird,
b) die Mischung 2 bis 60 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 80°C

gerührt wird, das Lösungsmittel entfernt und das gewünschte Reaktionsprodukt destillativ oder durch Kristallisation abgetrennt wird.

5 Für die Durchführung des Verfahrens geeignete Lösungsmittel können Kohlenwasserstoffe oder aprotisch polare Lösungsmittel wie z.B. Diethylether oder Tetrahydrofuran sein. Die Kohlenwasserstoffe können sowohl aliphatische als auch aromatische Kohlenwasserstoffe sein. Zu den geeigneten Kohlenwasserstoffen zählen u. a. Pentan, Hexan, Heptan, Toluol. Weitere geeignete Kohlenwasserstoffe sind dem Fachmann bekannt und können je nach Ausgangsverbindungen ausgewählt werden.

10 Nach der Reaktion erfolgt die Aufarbeitung des hergestellten Produkts in an sich bekannter Weise. Nach Abtrennung der gebildeten Feststoffe erfolgt die Aufarbeitung vorzugsweise destillativ oder durch Kristallisation.

20 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen sich besonders gut als Komponenten in Koordinationskatalysatorsystemen eignen. Dabei wurden unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Koordinationskatalysatorsystemen für Polymerisationen insbesondere für Olefinpolymerisationen, in denen Übergangsmetallverbindungen der 4. bis 8. Nebengruppe, insbesondere Verbindungen des Titans verwendet werden, höhere Aktivitäten bzw. Produktivitäten im Vergleich zum Stand der Technik erhalten. Es werden einerseits Katalysatorsysteme mit besonders hoher Aktivität, Stabilität und Lebensdauer und andererseits Polymerisierungsprodukte mit hohen Molekulargewichten und gleichzeitig einheitlicher Struktur erhalten.

30 Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber Sauerstoff, insbesondere des Sauerstoffs der Luft, und gegenüber dem Einfluß von Feuchtigkeit recht stabil sind. Dieses trifft auch auf die mit Hilfe dieser Verbindungen hergestellte Koordinations-Katalysatoren zu. Weiterhin weisen entsprechende Koordinations-Katalysatorsysteme unter Reaktionsbedingungen eine besonders hohe Beständigkeit auf. Sie neigen wesentlich weniger zur Desaktivierung gegenüber Verbin-

35

dungen mit feien Elektronenpaaren, insbesondere solchen Verbindungen, die Heteroatome wie Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphor enthalten. Ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften weisen die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme in Polymerisationsreaktionen auf, und zwar besonders in Olefinpolymerisationsreaktionen.

So wurde gefunden, daß ganz besonders gute Ergebnisse mit TiCl_4 als Katalysator, geträgert auf MgCl_2 , und den erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten werden. Besonders gute Ergebnisse werden durch solche Systeme erzielt, in denen TiCl_4 durch Sauerstoff-stabilisierte Aluminiumorganylverbindungen aktiviert wird, bei denen sich im cyclischen Ring ein aromatischer Ring in Nachbarschaft zum Aluminium oder zum Sauerstoffatom befindet. Herausragend ist die Aktivitätssteigerung durch die in Tabelle 1 enthaltenen Verbindungen (2-Methoxybenzyl)diisobutylaluminium und (8-Ethoxynaphth-1-yl)diethylaluminium, die in Gegenwart von $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ hochmolekulare Produkte mit höheren Ausbeuten ($6100 \text{ kg PE/mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Ethen}}$) als der herkömmliche Ziegler-Natta-Katalysator $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ und AlEt_3 ($4500 \text{ kg PE/mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{C}_{\text{Ethen}}$) liefert. Ebenfalls verbesserte Ergebnisse werden erzielt, wenn die Verbindungen (2-Methoxymethylphen-1-yl)diethylaluminium, (2-Butoxyphen-1-yl)diisobutylaluminium verwendet werden.

Mit Hilfe aller erfindungsgemäß getesteten Katalysatorsysteme wurde in äußerst hohen Ausbeuten sehr hochmolekulares Polyethylen und Polypropylen erhalten. Dieses bedeutet, daß während der Polymerisation Abbruchreaktionen der Polymerketten vom katalytischen Zentrum gering sind und daß das Gesamtkatalysatorsystem sehr stabil gegenüber Verunreinigungen und sonstigen äußeren Einflüssen ist.

Insgesamt weisen die erfindungsgemäßen Koordinations-Katalysatorsysteme bei der Olefinpolymerisation eine besonders hohe Spezifität auf, und es werden Produkte mit hohen Molmassen und engen Molmassenverteilungen erhalten. Zwar ist dieses auch von der Reaktionsführung und den eingesetzten Reaktanden abhängig, jedoch ge-

hört es zu den Standardmethoden eines Fachmanns, je nach Bedarf, die Reaktionsbedingungen zu optimieren.

Der erfindungsgemäße Einsatz der Verbindungen der Formel (I) als aktivierende Komponenten in Koordinations-Katalysatorsystemen erfolgt
5 völlig analog und im Ersatz zu den bisher üblichen Metallorganylen, insbesondere der wenig stabilen und gefährlichen Aluminiumalkyle.

Durch die hohe Aktivität der Katalysatorsysteme wird mit einer eingesetzten Katalysatormenge mehr Produkt gebildet, bzw die Katalysatormenge kann wesentlich reduziert werden. Letzteres hat zur Folge, daß
10 wesentlich weniger Katalysator im Produkt verbleibt. Außerdem können die Kosten aufgrund eines geringeren Katalysatorverbrauchs gesenkt werden. Zwar werden die Kosten durch eine Reihe weiterer Faktoren, wie qualitative und quantitative Zusammensetzung der Katalysatorsysteme, eingesetzte Monomere, Reaktionsbedingungen und Fahrweise
15 bei der Polymerisation beeinflußt, jedoch spielt der verwendete Katalysator dabei eine nicht unerhebliche Rolle und zwar allein schon durch erforderliche Schutzmaßnahmen zum Erhalt der Aktivität. Aufgrund der Vielfältigkeit der erfindungsgemäßen Sauerstoff-stabilisierten Aluminiumorganyl-Verbindungen kann der Fachmann ohne weiteres mit Hilfe
20 von Routineversuchen das für seine Zwecke geeignetste Katalysatorsystem ermitteln und optimieren.

Wie oben schon gesagt, handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) um sehr stabile Verbindungen, mit deren
25 Hilfe vorteilhafter Weise ebenfalls sehr stabile Koordinations-Katalysatorsysteme erhalten werden, wodurch deren Herstellung, Lagerung und Gebrauch sich wesentlich unproblematischer gestaltet als bei bislang bekannten Systemen. Insbesondere kann auf den aufwendigen
30 vollständigen Ausschluß von Sauerstoff, Luft und Feuchtigkeit in den bei den Polymerisationen eingesetzten Lösungsmitteln, Monomeren und Schutzgasen verzichtet werden.

Die Herstellung und Anwendung der Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise wie sie für das jeweilige System und den jeweiligen Einsatz
35 üblich ist. In der Regel wird bei der Olefin-Polymerisation und bei

der Metathese mit heterogenen Katalysatoren im Suspensionsverfahren gearbeitet. Hierzu wird zunächst aus der katalytischen Übergangsmetallverbindung und einem feinteiligen Trägermaterial der trägergebundene Präkatalysator hergestellt, dieser erforderlichenfalls in üblicher Weise aktiviert bzw. voraktiviert und in einem Lösungsmittel, z. B. in einem Alkylkohlenwasserstoff wie Pentan, Hexan, Heptan oder Oktan, suspendiert. Die Zugabe des Cokatalysators erfolgt wie sonst auch üblich unmittelbar vor der Umsetzung der Monomere oder "in situ" in Anwesenheit derselben. Die Steuerung der Reaktion sowie die Gewinnung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt ebenfalls in völlig analoger Weise.

Wie schon früher erwähnt sind aufgrund der erhöhten Stabilität der Donor-stabilisierten Aluminiumorganylverbindungen und der erheblich verringerten Empfindlichkeit der erhaltenen Katalysatorverbindungen alle Verfahrensschritte wesentlich problemloser und unter wesentlich weniger strikten Schutz- und Sicherheitsmaßnahmen durchführbar.

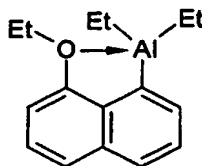
Durch die vorliegende Erfindung werden daher neue Katalysatorsysteme mit vorteilhaften Eigenschaften wie zum Beispiel höhere Aktivitäten und Produktivitäten im Vergleich zum Stand der Technik zugänglich gemacht, die darüber hinaus auf die jeweiligen Anwendungsbedürfnisse hin maßgeschneidert werden können.

Die im folgenden gegebenen Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Erfindung näher verdeutlichen. Sie sind aber nicht dazu geeignet den Gegenstand der Erfindung auf die gegebenen Beispiele zu beschränken, da aufgrund der gegebenen Informationen dem Fachmann die allgemeinere Gültigkeit des beschriebenen Gegenstands der Erfindung offenbart wird.

Beispiele

Synthese der Sauerstoff-stabilisierten Aluminiumorganyl-Komplexe

Beispiel 1



2,5 ml (20 mmol) Et_2AlCl werden bei -40°C zu einer Suspension aus 50 ml Diethylether und 3,5 g (20 mmol) (1-Ethoxynaphth-1-yl)lithium, hergestellt aus 33 ml (56 mmol) t-Butyllithium (1,7 M Lösung in Pentan)

5 und 9,7 g (56 mmol) 1-Ethoxynaphthalin in 200 ml Hexan, getropft. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom Feststoff abdekantiert, das Lösemittel entfernt, der Rückstand in 35 ml Toluol aufgenommen und über eine D4-Fritte filtriert. Nach der Entfernung des Toluols liefert die fraktionierte Destillation (8-Ethoxynaphth-1-yl)diethylaluminium als schwach gelbe Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 146°C bei 0,01 mbar.

15 ^1H NMR (benzol- d_6 , 200.1 MHz): δ 0.36 (ABX₃, 2 H, $^3J = 8.2$ Hz, $^2J = 14.5$ Hz, $(\text{MeCHH}')_2\text{Al}$), 0.41 (ABX₃, 2 H, $^3J = 8.2$ Hz, $^2J = 14.5$ Hz, $(\text{MeCHH}')_2\text{Al}$), 1.00 (t, 3 H, $^3J = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 1.30 (ABX₃, 6 H, $^3J = 8.2$ Hz, $(\text{CH}_3\text{CHH}')_2\text{Al}$), 3.92 (q, 2 H, $^3J = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 6.22 (dd, 1 H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, H^7), 7.03 (dd, 1 H, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H^6), 7.38 (dd, 1 H, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, H^5), 7.45 (dd, 1 H, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, H^3), 7.59 (dd, 1 H, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, H^4), 7.91 (dd, 1 H, $^3J = 6.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, H^2).

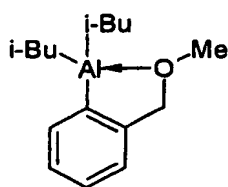
20 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzol- d_6 , 50.32 MHz): δ 0.33 (br, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Al}$), 8.91 ($((\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Al})$), 12.85 (OCH_2CH_3), 66.41 (OCH_2CH_3), 102.81 (C^7), 123.33 (C^5), 123.71 (C^6), 125.28 (C^4), 127.45 (C^3), 132.39 ($\text{C}^{10/9}$), 133.17 ($\text{C}^{9/10}$), 133.59 (C^2), 144.9 (br, C^1), 153.27 (C^8).

25 ^{27}Al NMR (benzol- d_6 , 104.26 MHz): δ 189 ($w_{1/2} = 8200$ Hz).

MS (60 $^\circ\text{C}$; m/z (%)): 256 (2) $[\text{M}]^+$, 227 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 199 (56) $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$, 198 (23) $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, 171 (25) $[\text{M}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, 170 (36) $[\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2-(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$, 144 (17) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}]^+$, 116 (4) $[\text{C}_9\text{H}_8]^+$, 115 (8) $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$.

30 Analyse [%]: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{AlO}$ (256.32 g/mol) C 74.97, H 8.26; gefunden C 74.71, H 8.05.

Beispiel 2



35 10.1 ml (50.2 mmol) $i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ werden bei -78°C zu einer Suspension aus 100 ml Toluol und 6.43 g (50.2

mmol) (1-Methoxymethylphen-2-yl)lithium, hergestellt aus 50.2 ml (50.2 mmol) n-Butyllithium (15%-ige Lösung in Hexan) und 10.1 g (50.2 mmol)

1-Bromo-2-methoxymethylbenzol in 100 ml Heptan, getropft. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über eine D4-Fritte filtriert. Nach der Entfernung des Toluols liefert die fraktionierte Destillation (2-Methoxymethylphen-1-yl)diisobutylaluminium als farblose, viskose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 120 °C bei 0,8 mbar.

^1H NMR (benzol- d_6 , 200.1 MHz): δ 0.22 (ABX, 2 H, $^3J = 6.9$ Hz, $^2J = 14.0$ Hz, $(\text{Me}_2\text{CHCHH}')_2\text{Al}$), 0.33 (ABX, 2 H, $^3J = 6.9$ Hz, $^2J = 14.0$ Hz, $(\text{Me}_2\text{CHCHH}')_2\text{Al}$), 1.12 (d, 12 H, $^3J = 6.5$ Hz, $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al}$), 2.03 (ABX, 2 H, $^3J = 6.5$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $(\text{Me}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al}$), 2.88 (s, 3 H, OCH_3), 4.17 (s, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$), 6.58 – 6.74 (m, 1 H, H^{ar}), 7.11 – 7.26 (m, 2 H, H^{ar}), 7.77 – 7.84 (m, 1 H, H^{ar}).

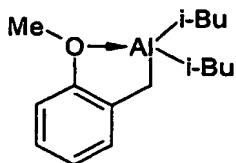
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (benzol- d_6 , 50.32 MHz): δ 22.7 (br, $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al}$), 26.83 ($((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2)_2\text{Al}$), 28.51 ($((\text{CH}_3\text{C}'\text{H}_3)\text{CHCH}_2)_2\text{Al}$), 28.62 ($((\text{CH}_3\text{C}'\text{H}_3)\text{CHCH}_2)_2\text{Al}$), 58.40 (OCH_3), 80.64 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$), 120.81 (C^{ar}), 126.91 (C^{ar}), 126.98 (C^{ar}), 136.47 (C^{ar}), 141.57 (C^2), 148.6 (br, C^1).

^{27}Al NMR (benzol- d_6 , 104.26 MHz): δ 182 ($w_{1/2} = 7400$ Hz).

MS (29 °C; m/z (%)): 205 (89) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 149 (100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 119 (32) $[\text{C}_7\text{H}_8\text{Al}]^+$, 91 (31) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

Analyse [%]: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{AlO}$ (262.37 g/mol) C 73.25, H 10.37; gefunden C 72.97, H 10.26.

Beispiel 3



Zu 6.83 g (38.7 mmol) $^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ in 250 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 150 ml (39 mmol) (2-Methoxybenzyl)magnesiumchlorid als 0.26 molare Lösung innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Die Mischung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht

und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (0.05 mbar) entfernt und der Rückstand in 125 ml n-Pentan suspendiert. Anschließend wird über eine D4-Fritte filtriert. Nach der Entfernung des n-Pentans liefert die fraktionierte Destillation (2-

Methoxybenzyl)diisobutylaluminium als farblose, viskose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 85 °C bei 0,05 mbar.

¹H NMR (benzol-*d*₆, 200.1 MHz): δ 0.22 (d, 4 H, ³J = 6.9 Hz, (Me₂CHCH₂)₂Al), 1.07 (d, 12 H, ³J = 6.5 Hz, ((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 1.45 (s, 1 H, C₆H₄CHH'Al), 1.46 (s, 1 H, C₆H₄CHH'Al), 1.99 (tsp, 2 H, ³J = 6.5 Hz, ³J = 6.9 Hz, (Me₂CHCH₂)₂Al), 3.18 (s, 3 H, OCH₃), 6.20 – 6.25 (m, 1 H, H^{ar}), 6.75 – 6.90 (m, 2 H, H^{ar}), 7.20 – 7.30 (m, 1 H, H^{ar}).

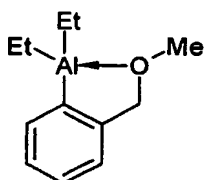
¹³C{¹H} NMR (benzol-*d*₆, 50.32 MHz): δ 10.3 (br, C₆H₄CH₂Al), 22.3 (br, ((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 26.74 (((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 28.44 (((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 55.78 (OCH₃), 109.20 (C^{ar}), 124.22 (C^{ar}), 125.06 (C^{ar}), 133.98 (C^{ar}), 134.57 (C¹), 155.62 (C²).

²⁷Al NMR (benzol-*d*₆, 104.26 MHz): δ 195 (*w*_{1/2} = 7300 Hz).

MS (65 °C; *m/z* (%)): 262 (1) [M]⁺, 205 (80) [M-C₄H₉]⁺, 149 (100) [M-C₄H₉-C₄H₈]⁺, 134 (16) [C₇H₇AlO]⁺, 91 (10) [C₇H₇]⁺.

Analyse [%]: berechnet für C₁₆H₂₇AlO (262.37 g/mol) C 73.25, H 10.37; gefunden C 72.61, H 10.44.

Beispiel 4



Zu einer Suspension von [2-(Methoxymethyl)phenyl]lithium (7.74 g, 60.4 mmol) in 120 ml Toluol werden bei -50°C langsam eine 1 molare n-Hexan-Lösung von Diethylaluminiumchlorid (60.4 ml, 60.4 mmol) gegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und 2 Tage bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml Toluol aufgenommen. Anschließend wird über eine D4-Fritte filtriert. Nach der Entfernung des Toluols liefert die fraktionierte Destillation (2-Methoxymethylphen-1-yl)diethylaluminium als farblose, viskose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 108 °C bei 0,71 mbar.

¹H NMR (benzol-*d*₆, 200.1 MHz): δ 0.24 (q, 4 H, ³J = 8.2 Hz, (CH₃CH₂)₂Al), 1.26 (q, 6 H, ³J = 8.2 Hz, (CH₃CH₂)₂Al), 2.88 (s, 3 H, OCH₃), 4.16 (s, 2 H, C₆H₄CH₂O), 6.67 – 6.78 (m, 1 H, H^{ar}), 7.12 – 7.26

(m, 2 H, H^{ar}), 7.71 – 7.80 (m, 1 H, H^{ar}).

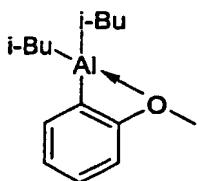
¹³C{¹H} NMR (benzol-*d*₆, 50.32 MHz): δ 0.12 (br, (CH₃CH₂)₂Al), 9.69 ((CH₃CH₂)₂Al), 58.54 (OCH₃), 81.09 (C₆H₄CH₂O), 120.87 (C^{ar}), 126.86 (C^{ar}), 127.04 (C^{ar}), 136.43 (C^{ar}), 142.16 (C²), 147.2 (br, C¹).

²⁷Al NMR (benzol-*d*₆, 104.26 MHz): δ 184 (*w*_{1/2} = 5000 Hz).

MS (49 °C; *m/z* (%)): 177 (100) [M-C₂H₅]⁺, 149 (56) [M-C₂H₅-C₂H₄]⁺, 119 (34) [C₇H₈Al]⁺, 91 (29) [C₇H₇]⁺.

Analyse [%]: berechnet für C₁₂H₁₉AlO (206.26 g/mol) C 69.88, H 9.28; gefunden C 69.51, H 9.05.

Beispiel 5



Zu einer Suspension von [2-(Methoxy)phenyl]lithium (6.87 g, 60.3 mmol) in 120 ml Toluol wird bei -60°C langsam Diisobutylaluminiumchlorid (10.65 g, 60.3 mmol) gegeben. Die Mischung wird auf Raum-

temperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Die Suspension wird über eine D4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in *n*-Heptan suspendiert. Die Suspension wird über eine Fritte gegeben und der Feststoff zweimal mit 20 ml *n*-Heptan gewaschen. Nach Umkristallisieren des Feststoffs aus Toluol bei 0°C erhält man [2-(Methoxy)phen-1-yl]diisobutylaluminium als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 128°C.

¹H NMR (THF-*d*₈, 400.1 MHz): δ 0.16 (d, 4 H, ³*J* = 7.1 Hz, (Me₂CHCH₂)₂Al), 0.91 (d, 12 H, ³*J* = 6.0 Hz, ((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 1.89 (tsp, 2 H, ³*J* = 6.0 Hz, ³*J* = 7.1 Hz, (Me₂CHCH₂)₂Al), 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 6.69 (d, 1 H, ³*J* = 8.1 Hz, H³), 6.77 (dd, 1 H, ³*J* = 6.8 Hz, ³*J* = 7.3 Hz, H⁵), 7.10 (ddd, 1 H, ³*J* = 8.1 Hz, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, H⁴), 7.39 (dd, 1 H, ³*J* = 6.8 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, H⁶).

¹³C{¹H} NMR (THF-*d*₈, 100.64 MHz): δ 22.77 (br, ((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 27.43 (((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 28.88 (((CH₃)₂CHCH₂)₂Al), 54.66 (OCH₃), 108.60 (C³), 120.99 (C⁵), 129.04 (C⁴), 139.27 (C⁶), 139.5 (br, C¹), 167.22 (C²).

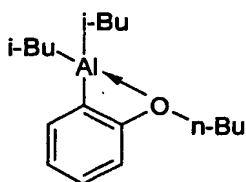
²⁷Al NMR (THF-*d*₈, 104.26 MHz): δ 176 (*w*_{1/2} = 7200 Hz); (benzene-*d*₆, 104.26 MHz): δ 220 (*w*_{1/2} = 19500 Hz).

MS (86 °C; m/z (%)): 191 (72) $[M-C_{15}H_{25}AlO-C_4H_9]^+$, 135 (100) $[C_{15}H_{25}AlO-C_4H_9-C_4H_8]^+$, 108 (20) $[C_7H_8O]^+$, 105 (26) $[C_6H_6Al]^+$, 78 (16) $[C_6H_6]^+$, 65 (11) $[C_5H_5]^+$.

Analyse [%]: berechnet für $C_{30}H_{50}Al_2O_2$ (496.68 g/mol) C 72.55, H 10.15; gefunden C 72.16, H 9.87.

Kryoskopische Molmassebestimmung in Benzol: 376 g/mol.

Beispiel 6



Zu einer 0.41 molaren Suspension aus [2-(Butoxy)phenyl]lithium (161 ml, 66.5 mmol) und n-Heptan wird bei -60°C langsam Diisobutylaluminiumchlorid (11.25 g, 63.7 mmol) gegeben. Die Mischung wird auf Raumtemperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in 100 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wird über eine D4-Fritte gegeben. Nach der Entfernung des Toluols liefert die fraktionierte Destillation [2-(Butoxy)phen-1-yl]diisobutylaluminium als farblose, viskose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 74 °C bei 0,48 mbar.

Ethylenpolymerisation:

Alle Polymerisationen wurden unter einer Argon-Inertgasatmosphäre unter Einsatz von Schlenk-Techniken durchgeführt. Feste Katalysator- und Cokatalysatorkomponenten wurden in einer BRAUN labmaster 130 Glovebox unter Benutzung einer Analysenwaage eingewogen. Als Katalysator wurde $TiCl_4$, geträgert auf $MgCl_2$, in Form einer 0.1 molaren Suspension eingesetzt. Der Cokatalysator wurde in einem 25 ml Glaskolben eingewogen und zur Polymerisation als Hexan-Lösung eingesetzt.

Die Polymerisationen wurden in einem 1 l Glasautoklaven der Firma Büchi durchgeführt. Vor jedem Versuch wurde der Reaktor mit Ethanol und Toluol, Hexan oder Heptan gereinigt, bei 95 °C über eine Stunde im

Ölpumpenvakuum evakuiert und zwischendurch mehrfach mit Argon gespült. Der Autoklav wurde mit 195 ml Hexan und mit der Katalysatorsuspension befüllt. Es wurde eine Temperatur von 60 °C eingestellt. Das Monomer wurde mit einem Druck von 2 bar aufgepreßt. Nach dem Sättigen der im Reaktor befindlichen Suspension mit dem Monomer wurden die Polymerisationen durch Injektion einer Hexan-Lösung des Cokatalysators gestartet. Die isobare Reaktionsführung wurde durch die Monomerversorgung des Reaktors, bestehend aus einem BROOKS pressure regulator PC8606 und einem BROOKS mass flow controller 5850TR, gewährleistet. Der Monomerverbrauch wurde mittels eines BROOKS Steuer- und Anzeigegerätes Modell 5876 und eines daran angeschlossenen, mit einer A/D-Wandlerkarte ausgestatteten, Personal Computers mit Hilfe der Software RTX View aufgezeichnet.

Die Polymerisationen wurden durch Injektion von 5 ml Ethanol beendet. Die Polymerisationssuspension wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und über Nacht gerührt. Die organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Das Polymer wurde bis zur Massenkonstanz im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Weitere Versuchsergebnisse die unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Diese Tabelle enthält auch Versuche, welche in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Aluminium-Cokatalysators und $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ als Katalysator durchgeführt worden sind.

Tabelle 1:

Reaktionsbedingungen:

Ethylendruck:	2 bar,
Reaktionstemperatur:	60 °C,
Reaktionszeit:	60 Minuten,
Katalysatorkonzentration:	TiCl_4 : $5,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l,

Verhältnis Katalysator/Cokatalysator 20
Lösungsmittel Hexan
Lösungsmittelvolumen 200 ml

5

Die Ergebnisse für Ethylenpolymerisationen in Gegenwart der in den Beispielen 1 bis 6 hergestellten Aluminiumorganyl-Komplexe als Cokatalysatoren im Vergleich zu Et_3Al sind in Abb.1 dargestellt.

10

Tabelle 2:

(2-Methoxymethylphen-1-yl)diethylaluminium

15

Al/Ti	Aktivität [kg/(mol _{Ti} ·mol/l)]	T _m [°C]	Kristallinität [%]	M _η [g/mol]
3	980	141	61	1.900.000
5	1134	143	63	1.600.000
10	3122	138	63	1.500.000
20	4090	136	56	1.800.000
50	5600	138	60	1.600.000
75	6020	137	55	1.500.000

20

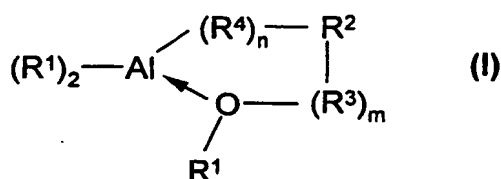
25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

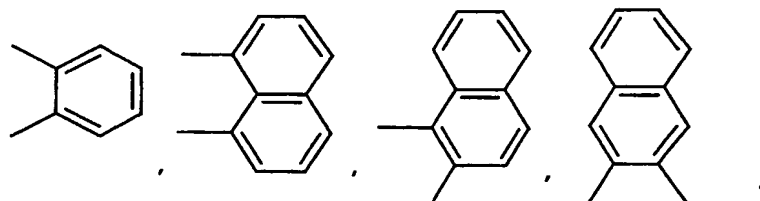
1. Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 unabhängig voneinander verzweigtes oder unverzweigtes $\text{C}_1 - \text{C}_7$ -Alkyl, -Cycloalkyl, -Alkenyl, -Cycloalkenyl, -Aryl oder -Alkynyl;

R^2 unsubstituierte, einfach oder mehrfach alkylierte und/oder einfach oder mehrfach fluorierte aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe



R^3, R^4 unabhängig voneinander CH_2 , CF_2 oder $\text{C(R}^1\text{)}_2$;
unabhängig voneinander

m 0, 1, 2

n 0, 1, 2

bedeuten.

2. (8-Ethoxynaphth-1-yl)diethylaluminium,
(2-Methoxymethyl)phen-1-yl)diethylaluminium,
(2-Methoxymethylphen-1-yl)diisobutylaluminium,
(2-Methoxybenzyl)diisobutylaluminium
[2-(Methoxy)phen-1-yl]diisobutylaluminium
[2-(Butoxy)phen-1-yl]diisobutylaluminium
als Verbindungen gemäß Anspruch 1.

3. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2 als Komponenten in Koordinations-Katalysatorsystemen.
- 5 4. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2 als Komponenten in Ziegler-Natta-Katalysatoren.
- 10 5. Koordinations-Katalysatorsysteme, enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2.
6. Koordinations-Katalysatorsysteme, enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2 in Kombination mit Übergangsmetallverbindungen der IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.
- 15 7. Koordinations-Katalysatorsysteme enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2 in Kombination mit Übergangsmetallverbindungen aus der Gruppe TiCl_4 , VCl_4 enthalten.
- 20 8. Koordinationskatalysatorsysteme enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Übergangsmetallverbindungen aus der Gruppe TiCl_4 , VCl_4 , welche auf MgCl_2 geträgert sind, enthalten.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Polymeren durch Polymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß ein Koordinations-Katalysatorsystem nach einem der Ansprüchen 5 bis 8 verwendet wird.
- 30 10. Verfahren zur Herstellung von Polyethylen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Koordinations-Katalysatorsystem nach einem der Ansprüchen 5 bis 8 verwendet wird.
- 35 11. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyethylen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Koordinations-Katalysatorsystem nach einem der Ansprüchen 5 bis 8 verwendet wird.

12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder gemäß Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß ein Metallalkoxyaryl mit einem Dialkylaluminiumchlorid umgesetzt wird, wobei das molare Verhältnis Metallalkoxyaryl zu Dialkylaluminiumchlorid 1: 1 beträgt.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß

a) ein Metallalkoxyaryl, suspendiert in einem Kohlenwasserstoff, Diethylether oder Tetrahydrofuran, mit einer äquimolaren Menge eines Dialkylaluminiumchlorids, gelöst in einem geeigneten Kohlenwasserstoff, bei einer Temperatur von +20 bis -78 °C vermischt wird,

b) die Mischung 2 bis 60 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 80°C gerührt wird, das Lösungsmittel entfernt und das gewünschte Reaktionsprodukt destillativ oder durch Kristallisation abgetrennt wird.

14. Verfahren gemäß der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallalkoxyaryl eine Alkoxyaryllithium- oder Alkoxyarylgrignardverbindung eingesetzt wird.

Abb. 1

5

10

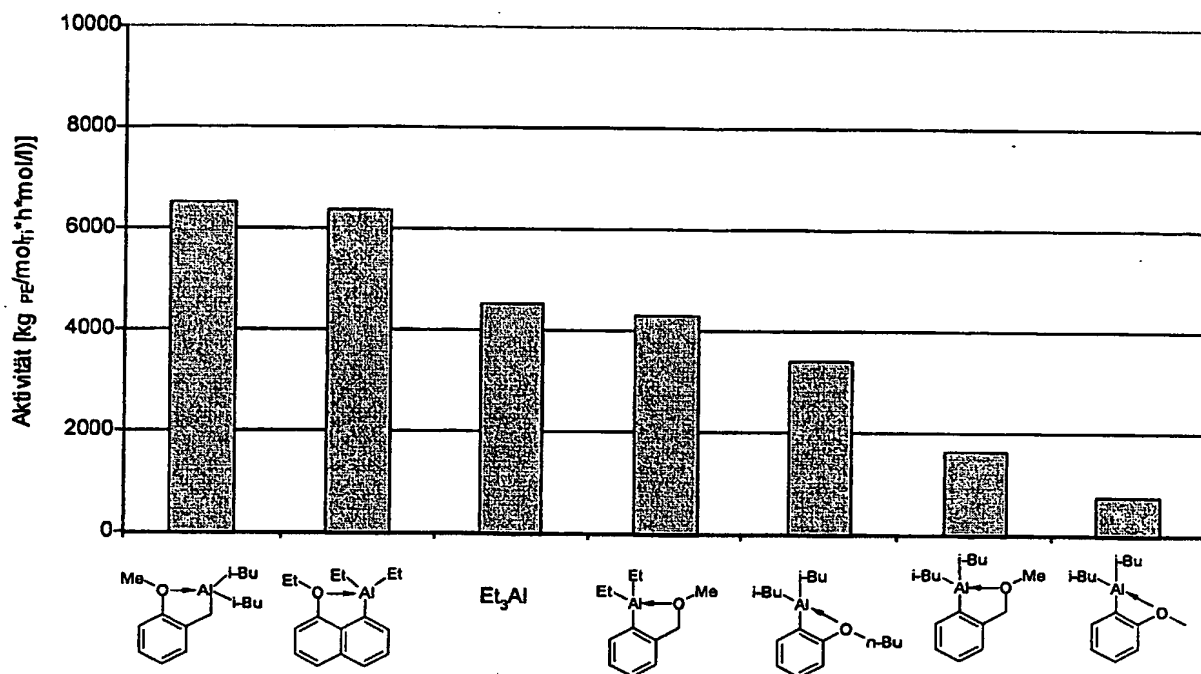
15

20

25

30

35



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07F5/06 C08F4/642 C08F110/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 889 444 A (ICI LTD) 14 February 1962 (1962-02-14) claims 1-5,7,10,12,14-16	1-14
A	examples 1,2 ---	1
X	DATABASE REGISTRY 'Online! Chemical Abstracts Service; 1973 Database accession no. RN : 13107-21-6 XP002240431 abstract ---	1
Y	EP 0 919 557 A (MERCK PATENT GMBH) 2 June 1999 (1999-06-02) claims 1-9 page 7, line 28 - line 32 page 7, line 43 - line 46 page 11; example ALN10 page 12; example AL004 ---	1-14
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2003

Date of mailing of the international search report

27/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10300

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 1 410 868 A (EASTMAN KODAK CO) 10 September 1965 (1965-09-10) examples 3,8,10,11 claims 1-9 ---	1-14
A	BLUM ET AL: "Palladium-Catalyzed Methylation of Aryl and Vinyl Halides by Stabilized Methylaluminum and Methylgallium Complexes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 62, no. 25, 1997, pages 8681-8686, XP002096902 ISSN: 0022-3263 Seite 8683, Verbindungen 2,3 page 8685, right-hand column, paragraph 2 ---	1-3,5,6, 12-14
A	BOKER ET AL: "Halides of o-substituted aryl-aluminum compounds with coordination number four and five" MAIN GROUP METAL CHEMISTRY, TEL AVIV, IL, vol. 21, no. 9, 1998, pages 565-579, XP002096900 ISSN: 0792-1241 Seite 569, Verbindung D Seite 571, Verbindung 14 ---	1,2
A	GELMAN D ET AL: "Dichlorobis(triphenylphosphine)nickel-cat alyzed cross-coupling of aryl chlorides with intramolecularly stabilized group 13 metal alkylating reagents" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 41, no. 39, 23 September 2000 (2000-09-23), pages 7555-7558, XP004217349 ISSN: 0040-4039 Seite 7556, Verbindung 11 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10300

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 889444	A	14-02-1962	FR	1217762 A	05-05-1960
EP 0919557	A	02-06-1999	DE	19753135 A1	02-06-1999
			EP	0919557 A1	02-06-1999
			JP	11269180 A	05-10-1999
FR 1410868	A	10-09-1965	US	3309347 A	14-03-1967
			GB	1082828 A	13-09-1967

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10300

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F5/06 C08F4/642 C08F110/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 889 444 A (ICI LTD) 14. Februar 1962 (1962-02-14) Ansprüche 1-5,7,10,12,14-16	1-14
A	Beispiele 1,2 ---	1
X	DATABASE REGISTRY 'Online! Chemical Abstracts Service; 1973 Database accession no. RN : 13107-21-6 XP002240431 Zusammenfassung ---	1
Y	EP 0 919 557 A (MERCK PATENT GMBH) 2. Juni 1999 (1999-06-02) Ansprüche 1-9 Seite 7, Zeile 28 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 43 - Zeile 46 Seite 11; Beispiel ALN10 Seite 12; Beispiel AL004 ---	1-14
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

8. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamb, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR 1 410 868 A (EASTMAN KODAK CO) 10. September 1965 (1965-09-10) Beispiele 3,8,10,11 Ansprüche 1-9 ---	1-14
A	BLUM ET AL: "Palladium-Catalyzed Methylation of Aryl and Vinyl Halides by Stabilized Methylaluminum and Methylgallium Complexes" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, Bd. 62, Nr. 25, 1997, Seiten 8681-8686, XP002096902 ISSN: 0022-3263 Seite 8683, Verbindungen 2,3 Seite 8685, rechte Spalte, Absatz 2 ---	1-3,5,6, 12-14
A	BOKER ET AL: "Halides of o-substituted aryl-aluminum compounds with coordination number four and five" MAIN GROUP METAL CHEMISTRY, TEL AVIV, IL, Bd. 21, Nr. 9, 1998, Seiten 565-579, XP002096900 ISSN: 0792-1241 Seite 569, Verbindung D Seite 571, Verbindung 14 ---	1,2
A	GELMAN D ET AL: "Dichlorobis(triphenylphosphine)nickel-cat alyzed cross-coupling of aryl chlorides with intramolecularly stabilized group 13 metal alkylating reagents" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 41, Nr. 39, 23. September 2000 (2000-09-23), Seiten 7555-7558, XP004217349 ISSN: 0040-4039 Seite 7556, Verbindung 11 -----	1,2

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 02/10300

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 889444	A	14-02-1962	FR 1217762 A	05-05-1960
EP 0919557	A	02-06-1999	DE 19753135 A1	02-06-1999
			EP 0919557 A1	02-06-1999
			JP 11269180 A	05-10-1999
FR 1410868	A	10-09-1965	US 3309347 A	14-03-1967
			GB 1082828 A	13-09-1967